

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/057183 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C01B 37/00, 33/38,  
B01J 35/00, C03C 17/00, C09K 11/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00188

(22) Date de dépôt international :  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/00695 18 janvier 2001 (18.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHANE-  
CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, Rue Suzanne, F-95600  
Eaubonne (FR). COBO, Frédéric [FR/FR]; 6, rue Roger  
Salengro, F-93120 La Courneuve (FR).

(74) Mandataire : BLOT, Philippe; Cabinet Lavoix, 2, Place  
d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: MESOTRUCTURED MATERIAL INCORPORATING PARTICLES OF NANOMETRIC DIMENSIONS

(54) Titre : MATERIAU MESOSTRUCTURE INTEGRANT DES PARTICULES DE DIMENSIONS NANOMETRIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a heat-stable mesostructured material wherein the walls of the mesostructure comprise: a) a mineral matrix; and b) particles of nanometric dimensions based on at least a metal compound, said compound being a phosphate, a vanadate, a phospho-vanadate, a borate, a fluoride, or an oxyfluoride, and wherein the particles b) are dispersed within the mineral matrix a). The invention also concerns a method for obtaining such a material.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau mésostructuré, thermiquement stable, dans lequel les parois de la méso-structure comprennent: a) une matrice minérale; et b) des particules de dimensions nanométriques à base d'au moins un composé métallique, ledit composé étant un phosphate, un vanadate, un phospho-vanadate, un borate, un fluorure, ou un oxyfluorure, et dans lequel les particules b) sont dispersées au sein de la matrice minérale (a), L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un tel matériau.



WO 02/057183 A1

## **MATERIAU MESOSTRUCTURE INTEGRANT DES PARTICULES DE DIMENSIONS NANOMETRIQUES**

La présente invention concerne un matériau mésoporeux ordonné  
5 ou mésostructuré, et thermiquement stable.

Au sens strict du terme, les matériaux dits mésoporeux sont des  
solides présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille  
intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle  
10 des pores macroscopiques.

Plus précisément, l'expression "matériau mésoporeux " désigne  
un matériau qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen  
compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement,  
ces composés sont des composés de type silices amorphes ou paracristallines  
15 dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec  
une distribution très large de la taille des pores.

En ce qui concerne la description de tels matériaux, on pourra  
notamment se reporter à *Science*, vol. 220, pp. 365-371 (1983) ou encore au  
*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 1, vol. 81, pp. 545-548  
20 (1985).

Les matériaux dits "structurés" sont quant à eux des matériaux  
présentant une structure organisée, et caractérisés de façon plus précise par le  
fait qu'ils présentent au moins un pic de diffusion dans un diagramme de  
diffusion de rayonnement de type diffusion par des rayons X ou par des  
25 neutrons. De tels diagrammes de diffusion ainsi que leur mode d'obtention sont  
notamment décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering* (Glatter et Kratky –  
Academic Press London – 1982).

Le pic de diffusion observé dans ce type de diagramme peut être  
associé à une distance de répétition caractéristique du matériau considéré, qui  
30 sera désignée dans la suite de la présente description par le terme de "période  
spatiale de répétition" du système structuré.

Sur la base de ces définitions, on entend par "matériau mésostructuré", au sens de l'invention, un matériau poreux structuré possédant une période spatiale de répétition comprise entre 2 et 50 nm.

A titre d'exemple particulier de matériaux mésostructurés, on peut  
5 citer les matériaux mésoporeux ordonnés. Il s'agit de matériaux mésoporeux qui présentent un agencement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, et qui de ce fait possèdent effectivement une période spatiale de répétition associée à l'apparition d'un pic dans un diagramme de diffusion.

La famille des matériaux de dénomination générique "M41S",  
10 notamment décrite par Kresge et al. dans *Nature*, vol. 359, pp. 710-712 (1992) ou par Q. Huo et al. dans *Nature*, vol. 368, pp. 317-321 (1994) constitue l'exemple le plus connu de matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés : il s'agit de silices ou d'aluminosilicates dont la structure est formée de canaux bi- ou tridimensionnels ordonnés selon un agencement hexagonal  
15 (MCM-41) ou cubique (MCM-48), ou encore qui possèdent une structure vésiculaire ou lamellaire (MCM-50).

Il est à noter que, bien qu'ils soient constitués d'une structure présentant des canaux et non des mésopores, les composés dits MCM-41 et MCM-48 sont généralement décrits dans la littérature comme étant des  
20 matériaux mésoporeux ordonnés. Fengxi Chen et al., par exemple, décrivent en effet, dans *Chemicals Materials*, vol. 9, No 12, p. 2685 (1997), les canaux présents au sein de ces structures comme des "mésopores bi- ou tridimensionnels".

En revanche, les matériaux de structure vésiculaire ou lamellaire  
25 de type MCM-50, ne sauraient quant à eux être assimilés à des structures mésoporeuses, dans la mesure où leurs parties poreuses ne peuvent être considérées comme des mésopores. Elles seront donc désignées uniquement par le terme de matériaux mésostructurés dans la suite de la description.

30 Les matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés, et en particulier les matériaux du type des M41S définis ci-dessus, sont généralement obtenus par un procédé dit de "texturation par cristaux liquides", usuellement

désigné par les initiales "LCT" correspondant à l'expression anglaise "*Liquid Crystal Templating*". Le procédé de texturation "LCT" consiste à former une matrice minérale telle qu'un gel de silice à partir de précurseurs minéraux en présence de composés amphiphiles de type tensioactifs, généralement  
5 désignés par le terme d'agents "texturants".

Le terme "texturation par cristaux liquide" vient du fait qu'on peut considérer schématiquement que la structure de cristal liquide adoptée par les molécules de tensioactif en présence des précurseurs minéraux imprime à la matrice minérale sa forme finale.

10 En d'autres termes, on peut considérer qu'au sein de la structure cristal liquide, les précurseurs minéraux se localisent sur les parties hydrophiles des composés amphiphiles avant de se condenser entre eux, ce qui confère à la matrice minérale obtenue *in fine* un agencement spatial calqué sur celui du cristal liquide. Par élimination du tensioactif, notamment par traitement  
15 thermique ou entraînement par un solvant, on obtient un matériau mésostructuré ou mésoporeux ordonné, qui constitue l'empreinte de la structure cristal liquide initiale.

Compte tenu de leur haute surface spécifique et de leur structure  
20 particulière, les matériaux mésostructurés présentent, de façon générale, un grand intérêt, notamment dans le domaine de la catalyse, de la chimie d'absorption ou de la séparation membranaire.

Cependant, les matériaux mésostructurés stables actuellement connus sont essentiellement constitués, de silice, d'oxyde de titane, de zircone  
25 et/ou d'alumine, et les tentatives réalisées pour obtenir des matériaux mésoporeux à base de constituants différents, ne mènent généralement qu'à des composés de faible stabilité, ce qui interdit leur utilisation à l'échelle industrielle.

L'intégration dans une structure mésoporeuse ordonnée de  
30 composés chimiques capables d'induire des propriétés spécifiques ne peut pas être réalisée dans bien des cas.

La présente invention a pour but de fournir des matériaux mésostructurés qui présentent, au sein de leur mésostructure, des composés chimiques possédant des propriétés intrinsèques particulières, de préférence présents en fortes proportions, et capables d'induire des propriétés spécifiques au matériau, mais sans pour autant affecter la stabilité de la mésostructure.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un matériau mésostructuré, thermiquement stable, dont les parois de la mésostructure comprennent :

- (a) une matrice minérale ; et
- (b) des particules de dimensions nanométriques à base d'au moins un composé métallique, ledit composé étant un phosphate, un vanadate, un phospho-vanadate, un borate, un fluorure, ou un oxyfluorure,

lesdites particules (b) étant dispersées au sein de la matrice minérale (a).

Avantageusement, le matériau mésostructuré de la présente invention est un solide présentant au moins une structure organisée choisie parmi :

- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle  $P63/mmc$ , de symétrie hexagonale bidimensionnelle  $P6mm$ , de symétrie cubique tridimensionnelle  $Ia3d$ ,  $Im3m$  ou  $Pn3m$  ; ou
- les mésostructures de type vésiculaires, lamellaires ou vermiculaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple à *Chemical Materials*, vol. 9, No 12, pp. 2685-2686 (1997) ou encore à *Nature*, vol. 398, pp.223-226 (1999).

Dans le cas le plus général, les périodes spatiales de répétition caractérisant les mésostructure des matériaux de l'invention, déterminées par des méthodes de diffusion par des rayons X (telle que la méthode de diffusion à petits angles, désignée en anglais par le terme de "*small angles X-ray scattering*" ) ou de diffusion par des neutrons, sont généralement comprises entre 5 nm et 50 nm. De préférence elles sont comprises entre 6 et 20 nm, et avantageusement entre 7 et 15 nm.

L'épaisseur moyenne des parois des mésostructures des matériaux de l'invention est quant à elle généralement comprise entre 3 nm et 20 nm. Avantageusement, l'épaisseur des parois est supérieure à 4 nm, et de façon encore plus préférentielle supérieure à 5 nm. Ainsi, elle peut notamment être comprise entre 4 et 15 nm, et avantageusement entre 5 et 10 nm.

Dans le cas particulier des structures mésoporeuses ordonnées, le diamètre moyen des pores est généralement compris entre 2 et 30 nm. Avantageusement, ce diamètre moyen est inférieur à 20 nm, et plus préférentiellement inférieur à 10 nm.

Compte tenu de leur caractère mésostructuré, les matériaux de l'invention présentent, dans le cas général, une surface spécifique élevée, comprise généralement entre 600 et 2000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. De préférence, les matériaux de l'invention présente une surface spécifique supérieure à 800 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, et avantageusement supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

Les surfaces spécifiques indiquées ci-dessus, exprimées en unités de surface par unités de volume de matériau, sont calculées en multipliant la valeur de la surface spécifique BET déterminée expérimentalement (selon la méthode Brunauer – Emmet - Teller, décrite notamment dans *the Journal of the American Chemical Society*, volume 60, page 309 (février 1938) et correspondant à la norme NF T45007), mesurée en m<sup>2</sup>/g, par la valeur théorique de la densité du matériau (exprimée en g/cm<sup>3</sup>).

Outre leur caractère mésostructuré, les matériaux de l'invention sont également caractérisés par leur stabilité thermique.

Au sens de l'invention, un matériau mésostructuré est considéré comme thermiquement stable dans la mesure où sa mésostructure est conservée jusqu'à une température d'au moins 400°C, et de préférence d'au moins 500°C.

5           A ce sujet, il est à noter que, dans le cas général, les matériaux mésostructurés de l'état de la technique présentent rarement une telle stabilité thermique. En effet, l'exposition d'un matériau mésostructuré à des températures élevées mène généralement à une fragilisation importante des parois de la mésostructure, notamment du fait la cristallisation de la matrice  
10 minérale, qui est susceptible d'engendrer une diminution de l'épaisseur des parois et l'apparition de contraintes, ce qui peut conduire à un phénomène d'effondrement de la mésostructure.

La présente invention permet, de façon surprenante de fournir des composés très stables en température.

15           Ainsi, la stabilité thermique des matériaux de l'invention est avantageusement telle que la mésostructure est conservée, même après un traitement thermique à une température supérieure ou égale à 600°C, voire supérieure à 700°C. Dans certains cas, on peut même soumettre les matériaux de l'invention à des températures qui peuvent aller jusqu'à 800°C, sans nuire à  
20 la stabilité de leur mésostructure.

En règle générale, notamment de façon à conférer au matériau une stabilité thermique importante, on préfère que la matrice minérale (a) du matériau mésostructuré de la présente invention soit constituée majoritairement  
25 de silice. Ainsi, la matrice minérale (a) peut avantageusement être constituée de silice, ou bien de mélanges silice-alumine, silice-titane et/ou silice-zircone, lesdits mélanges étant alors caractérisés par des teneurs en silicium supérieures à 50 % en moles, de préférence supérieures à 75 % en moles, et avantageusement supérieures à 85% en moles.

30           Quelle que soit sa nature, il est à souligner que, dans le matériau de l'invention, la matrice minérale (a) joue spécifiquement un rôle de liant entre

les particules (b). En d'autres termes, les particules (b) sont présentes au sein des parois de la mésostructure, où elles sont dispersées dans la matrice liante. Il est donc en particulier à souligner que les matériaux selon l'invention sont notamment à distinguer de matériaux mésoporeux incluant des particules dans  
5 l'espace interne de leurs pores.

Les particules (b) présentes au sein des parois des matériaux de l'invention sont, de façon spécifique, des particules de dimensions nanométriques. Au sens de l'invention, on entend par ce terme, au sens le plus  
10 général, des particules dont les dimensions sont comprises entre 1 et 200 nm.

Avantageusement, les particules (b) sont des particules de morphologie sphérique ou légèrement anisotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 25 nm, avantageusement entre 2 et 20nm, avec une répartition granulométrique de ces  
15 particules de préférence monodisperse. De façon avantageuse, ces particules présentent, pour au moins 50 % de leur population, un diamètre moyen inférieur à 15 nm, et de préférence inférieur à 10 nm. Avantageusement ce diamètre moyen est compris entre 2 et 6 nm pour au moins 50 % des particules.

De façon plus particulière, les particules (b) peuvent également se  
20 présenter, dans certains cas, sous forme de particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces particules, le diamètre transversal moyen est compris entre 1 et 25 nm, de préférence entre 2 et 20 nm, et que, pour au moins 50% des particules, la longueur ne dépasse pas 200 nm, et reste avantageusement  
25 inférieure à 100 nm. De préférence, la répartition granulométrique des particules est monodisperse.

On peut également envisager, dans certains cas, la mise en œuvre de particules (b) se présentant sous forme de plaquettes d'épaisseur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 2 et 10 nm, et de grandes  
30 dimensions moyennes comprises entre 20 et 200 nm, et de préférence inférieures à 100 nm.



De façon avantageuse mais nullement limitative, les particules de dimension nanométrique présentes dans les matériaux de la présente invention sont des particules cristallines ou partiellement cristallisées, c'est-à-dire qu'elles présentent un taux de cristallinité, mesuré par diffraction de rayons X, allant de 30 à 100 % en volume. La présence de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase minérale permet de conférer aux matériaux mésostructurés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores et de leur stabilité thermique, un taux de cristallinité global de leurs parois qui est alors généralement supérieur à 5% en volume. Avantageusement, le taux de cristallinité des parois est alors supérieur à 10% en volume, de préférence supérieur à 20% en volume, et de façon particulièrement avantageuse supérieur à 30% en volume.

Le terme "taux de cristallinité global", tel qu'il est employé dans la présente description, désigne le taux de cristallinité des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale liante et la cristallinité des particules de dimension nanométrique incluses dans cette phase liante. Il est donc à noter que la notion de cristallinité du matériau au sens de l'invention concerne spécifiquement la cristallinité propre des parois du matériau. Elle est de ce fait notamment à distinguer de l'ordre présenté, à un niveau plus macroscopique, par le réseau de pores de la structure mésoporeuse.

De façon préférentielle, les particules (b) intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'un phosphate de terre rare, d'un vanadate de terre rare, d'un phospho-vanadate de terre rare, d'un borate de terre rare, d'un fluorure de terre rare, d'un oxyfluorure de terre rare ou d'un mélange de ces composés.

Par le terme de "terre rare", on désigne, au sens de la présente invention, un métal choisi parmi l'yttrium et les lanthanides, les lanthanides étant les éléments métalliques dont le numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium).

Par ailleurs, au sens de l'invention, les termes "phosphate de terre rare", "vanadate de terre rare", "phospho-vanadate de terre rare", "borate de terre rare", "fluorure de terre rare", et "oxyfluorure de terre rare", désignent respectivement un phosphate, vanadate, phospho-vanadate, borate, fluorure ou oxyfluorure qui est, selon une première variante, à base soit d'une terre rare unique, ou, selon une seconde variante, à base de deux ou plusieurs terres rares. Les composés de la seconde variantes sont désignés par le terme de composés "mixtes". Ainsi par le terme "phosphate de terre rare", désigne par exemple au sens de l'invention soit un phosphate d'une terre rare de type phosphate de lanthane, soit un phosphate mixte à base de plusieurs terres rares, comme par exemple un phosphate ternaire, tel qu'un phosphate de lanthane, cérium et terbium.

Selon une variante particulièrement avantageuse, les matériaux de l'invention intègrent des particules (b) à base d'un phosphate d'une terre rare ; d'un phosphate mixte de terres rares ; d'un vanadate mixte de terres rares ; ou encore d'un borate mixte de terres rares.

Les matériaux intégrant ces particules spécifiques possèdent des propriétés d'absorption et/ou de réémission de rayonnements électromagnétique (par exemple absorption des UV ou des rayons X, luminescence, ou phosphorescence), et ils peuvent de ce fait notamment être mis en œuvre dans la réalisation de films pour des applications en optique par exemple à titre de films anti rayonnements, notamment anti UV ou anti rayons X, ou encore pour des applications en électro-optique. Dans le cadre de la préparation de tels films, les matériaux selon cette première variante peuvent avantageusement être dispersés au sein d'une matrice polymère (où ils sont susceptibles de jouer parallèlement le rôle de charge de renforcement), ou d'une formulation pour revêtement, ou bien encore posséder en propre une structure de film solide d'épaisseur avantageusement constante, et généralement comprise entre 0,1 et 500 microns.

Avantageusement, dans les matériaux entrant dans la constitution de tels films, les particules (b) intégrées dans la matrice minérale sont à base :

- de phosphate de lanthane  $\text{LaPO}_4$  ;
- d'un phosphate mixte de lanthane et d'au moins une seconde terre rare, et notamment d'un phosphate mixte de lanthane et d'euporium, ou d'un phosphate mixte de lanthane, cérium et terbium ;
- 5        - d'un phosphate mixte de cérium et d'au moins une seconde terre rare, et notamment d'un phosphate mixte de cérium et de terbium ;
- de vanadate mixte d'yttrium et d'au moins une seconde terre rare, cette seconde terre rare étant choisie par exemple parmi
- 10        l'euporium, le samarium ou le dysprosium ;
- de borate mixte d'yttrium et d'au moins une seconde terre rare, et notamment d'un borate mixte d'yttrium et d'euporium ; ou
- de borate mixte de gadolinium et d'au moins une seconde terre rare, et notamment d'un borate mixte de gadolinium et
- 15        d'euporium .

Selon une autre variante intéressante, les particules (b) sont des particules à base de phosphates de terre rare ou de fluorure de terre rare, avantageusement à base de phosphate de lanthane ou de fluorure de cérium. Dans ce cas, les matériaux possèdent des propriétés de catalyse hétérogène, et sont généralement utiles à titre de catalyseur acide.

20

De façon générale, il est à noter que les matériaux mésostructurés de la présente invention sont utiles à titre de charge pour réaliser le renfort de matrices polymères ou de films. Dans ce type d'application, lorsqu'on ne cherche pas à assurer de propriétés particulières autres que le renforcement,

25        les particules (b) peuvent ne pas être à base de terre rare et en particulier être choisies parmi des particules à base de phosphate de calcium, de fluorure de calcium, de fluorure d'aluminium, ou encore d'oxyfluorure de titane.

Quelle que soit la nature exacte des particules (b) et quel que soit le type d'application envisagé pour le matériau, on préfère souvent qu'une partie au moins des particules intégrées dans la phase minérale liante soit en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne (pores, canaux...) du matériau mésostructuré, notamment de façon à bénéficier de façon optimale des propriétés induites par la présence des particules (b). En d'autres termes, le matériau selon l'invention est, de façon préférée, un matériau où la phase minérale (a) joue effectivement un rôle de liant inter-particulaire, mais n'englobe pas totalement les particules (b) qu'elle solidarise.

Si la présence des particules (b) est importante pour conférer au matériau de l'invention ses propriétés spécifiques, il est néanmoins important de considérer le rôle primordial de consolidation inter-particulaire joué par la phase minérale. A ce sujet, il est à noter qu'il est souvent préférable, de façon à assurer une stabilité suffisante du matériau, que le rapport volumique (particules) / (particules+matrice minérale)) se situe en deçà de 95 %.

Dans les matériaux de l'invention, ce rapport volumique (particules) / (particules+matrice minérale)) est généralement compris entre 5% et 95% en volume. De préférence, ce rapport est au moins égal à 10 % en volume, de façon particulièrement avantageuse au moins égal à 20 % en volume, et de façon encore plus préférée au moins égal à 30% en volume. Il est par ailleurs de préférence inférieur à 90% en volume, et avantageusement inférieur à 85% en volume. Ainsi, ce rapport peut avantageusement être compris entre 40% et 80% en volume.

Selon un second aspect, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation des matériaux mésostructurés décrits précédemment.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(1) mettre en présence, dans un milieu comprenant un agent texturant :

5 (i) des particules de dimensions nanométriques à base d'au moins un composé métallique, ledit composé étant un phosphate, un vanadate, un phospho-vanadate, un borate ou un fluorure ; et

(ii) un précurseur minéral, susceptible de mener dans ledit milieu, à la formation d'une phase minérale insoluble, dans des conditions adéquates de pH ;

10 (2) laisser se réaliser, ou, si nécessaire, provoquer par un ajustement du pH, la formation de ladite phase minérale à partir dudit précurseur (ii), ce par quoi on obtient une mésostructure dont les parois sont formées par ladite phase minérale emprisonnent au moins une partie des particules de dimensions nanométriques initialement introduites ;

(3) éliminer l'agent texturant.

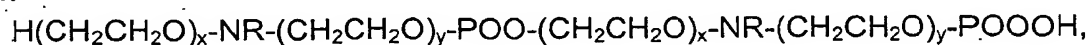
15 A l'issue du procédé, on récupère le solide mésostructuré obtenu.

Le milieu mis en œuvre dans le procédé de l'invention est préférentiellement un milieu aqueux, mais il peut également s'agir, dans certains cas, d'un milieu hydro-alcoolique, et de préférence dans ce cas d'un milieu eau/éthanol. Dans le cas de la mise en œuvre d'un milieu eau/alcool, le rapport du volume d'alcool sur le volume d'eau, mesurés avant mélange, est généralement inférieur ou égal à 1.

25 Par "agent texturant", au sens de l'invention, on entend un composé amphiphile de type tensioactif (ou un mélange de tels composés amphiphiles), mis en œuvre en une quantité telle qu'il forme des micelles ou une phase cristal liquide organisée au sein du milieu au sein du milieu où prend place le processus de texturation du procédé de l'invention. Les concentrations en agent texturant à mettre en œuvre dans le milieu pour observer la formation de micelles ou d'une phase cristal liquide organisée dépendent de la nature exacte de l'agent texturant. Il est des compétences de l'homme du métier

d'adapter cette concentration en fonction du diagramme de phases du ou des agent(s) texturant(s) retenu(s). Quelle que soit sa nature, l'agent texturant mène à un processus de texturation "LCT" tel que défini précédemment. En d'autres termes, les particules (i) et le précurseur minéral (ii) se localisent au niveau des zones hydrophiles des agents texturants organisés en micelles ou en phase cristal liquide, ce qui mène, lors de la formation de la phase minérale à l'obtention d'une mésostructure dont les parois sont constituées par des particules solidarisées entre elles par la phase minérale liante formée.

De façon générale, la plupart des composés amphiphiles peuvent être mis en œuvre comme agents texturants dans le procédé de l'invention. Cependant on préfère généralement utiliser des agents texturants non ioniques. A titre indicatif et non limitatif d'agents texturants non ioniques utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer les agents amphiphiles non ioniques de type copolymères séquencés, et plus préférentiellement les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) dit PEO-PPO-PEO, du type de ceux décrits notamment par Zhao et al. dans le *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036 (1998), et commercialisés sous le nom de marque générique de Pluronic® par BASF. Avantageusement, on peut également mettre en œuvre des tensioactifs non ioniques tels que les tensioactifs à base de poly(oxyde d'éthylène) greffés, du type des éthers de poly(éthylène glycol) commercialisés sous les noms de marques Brij®, Tergitol® ou Triton® par les sociétés Aldrich ou Fluka, ou encore du type des tensioactifs non ioniques à tête sorbitane du type de ceux commercialisés par Fluka sous les noms de marques Span® ou Tween®. Dans le cadre spécifique de la mise en œuvre de particules(i) à base de phosphate, on peut également mettre en œuvre de façon avantageuse des oligomères amphiphiles répondant à la formule générale :



dans laquelle : x représente un entier allant de 2 à 10 ;

y représente un entier allant de 2 à 10 ; et

R représente un groupe alkyle comportant de 8 à 20 atomes de carbone.

Les différents composés amphiphiles préférentiels cités ci-dessus peuvent naturellement être utilisés seuls ou en association.

5 Dans le cadre de la mise en œuvre des agents texturants polyoxyéthylénés ci-dessus, les quantités d'agents amphiphiles mises en œuvre sont généralement telles que, dans le milieu où s'effectue le processus de texturation, le rapport de la concentration molaire en motifs ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) présents dans les agents amphiphiles sur la somme des concentrations  
10 molaires en cations métalliques présents dans les particules (i) et en précurseur minéral (ii) est compris entre 0,05 et 3, de préférence entre 0,1 et 2, ce rapport étant de préférence inférieur ou égal à 1,5.

Dans le cas le plus général, quel que soit la nature exacte des agents texturants mis en œuvre, le rapport molaire (agent texturant) / (cations  
15 métalliques présents dans les particules (i) + précurseur minéral (ii) ) est généralement compris entre 0,05 et 3. De préférence ce rapport est, dans le cas général, inférieur à 2.

Les particules (i) sont généralement introduites dans l'étape (1) du procédé sous forme de dispersions colloïdales au sein desquelles les  
20 particules sont de préférence non agglomérées et possèdent avantageusement une répartition granulométrique monodisperse. De façon avantageuse, les particules colloïdales présentes dans ces dispersions possèdent, pour au moins 50% de leur population, un diamètre moyen, déterminé par exemple par analyse de clichés obtenus en microscopie électronique à transmission,  
25 compris entre 1 et 25 nm et de préférence compris entre 2 et 20 nm. Ce diamètre moyen maximal présenté par au moins 50% de la population est avantageusement inférieur à 10 nm, et il peut être compris de façon avantageuse entre 2 et 8 nm.

Avantageusement, les particules (i) mises en œuvre sont des particules à base d'un phosphate de terre rare, d'un vanadate de terre rare, d'un phospho-vanadate de terre rare, d'un borate de terre rare, d'un fluorure de terre rare et/ou d'un oxyfluorure de terre rare, et elles sont naturellement de  
5 préférence à base des composés préférentiels précédemment cités pour les particules (b) dans le cadre de la description des matériaux de l'invention. Avantageusement, il s'agit de particules présentant un taux de cristallinité, mesuré par diffraction aux rayons X, compris entre 20 et 100% en volume. De préférence, ce taux de cristallinité est supérieur à 30% en volume, et encore  
10 plus préférentiellement supérieur à 40% en volume..

De façon générale, les dispersions colloïdales utilisées dans le procédé de l'invention peuvent notamment être obtenues par des procédés de synthèse connus de l'homme du métier et notamment par des procédés de  
15 précipitation en milieu basique de sels de terres rares suivi d'étapes de peptisation et de lavage, comme cela est notamment décrit dans Chemical Materials, volume 12, pp. 1090-1094 (2000).

De façon préférentielle, la concentration en particules dans les suspensions utilisées selon l'invention, c'est à dire la quantité de composé  
20 constitutif desdites particules contenu dans un litre desdites suspensions, est généralement supérieure à 0,25 mole par litre, et elle est avantageusement supérieure à 0,5 mole par litre. Généralement, cette concentration est inférieure à 4 moles par litre.

En fonction du milieu mis en œuvre, on peut éventuellement  
25 modifier la surface des particules de dimensions nanométriques utilisées, notamment de façon à stabiliser la dispersion et éviter ou à limiter les phénomènes de floculation lors du processus de texturation. Le cas échéant, la surface des particules est alors avantageusement modifiée par la présence d'anions d'acides organiques tels que, par exemple, des anions citrates,  
30 acétates ou formiates, ce qui confère aux particules des charges de surface négatives.



Dans le cas le plus général, le procédé de l'invention est avantageusement conduit soit en mélangeant les particules (i) sous la forme d'une dispersion colloïdale stable à une solution comprenant le précurseur métallique (ii) et l'agent texturant, soit en mélangeant une solution comprenant le précurseur métallique (ii) à une dispersion colloïdale stable comprenant les particules (i) et l'agent texturant.

Selon une variante avantageuse, le pH de la dispersion colloïdale et le pH de la solution contenant le précurseur sont choisis de façon à ce que leur mélange conduit à l'obtention d'un milieu dont le pH induit une précipitation de la phase minérale à partir du précurseur.

Selon une autre variante, le mélange réalisé peut également conduire à la formation d'un milieu dont le pH est tel que le précurseur reste stable. On additionne alors un acide (ou une base) au milieu de façon à abaisser (ou respectivement à augmenter) le pH jusqu'à une valeur pour laquelle on forme la matrice minérale.

Quelle que soit la variante mise en œuvre, on préfère, notamment de façon à obtenir une solidarisation optimale des particules par la matrice minérale en cours de formation, que les particules colloïdales utilisées ne soient pas susceptibles de s'agglomérer entre elles aux différentes valeurs de pH auxquelles elles sont mises en œuvre. Ainsi, on préfère que la stabilité colloïdale soit assurée tout au long du procédé, et tout particulièrement dans la dispersion colloïdale initialement introduite, et dans le milieu au sein duquel la précipitation de la phase minérale prend place. Dans le cas général, compte tenu de la nature spécifique des particules mises en œuvre dans le procédé de l'invention, on préfère de ce fait, lorsque cela est réalisable, que les valeurs de pH des différents milieux dans lesquels les particules sont mises en œuvre au cours du procédé soient toujours supérieures à 5, et de préférence toujours supérieures à 5,5. Ainsi ces valeurs sont avantageusement toujours comprises entre 5,5 et 13.

Que cette condition concernant la stabilité des particules aux différents pH de mise en œuvre soit satisfaite ou non, on préfère en général,

notamment pour réaliser une incorporation effective des particules au sein de la phase minérale, que la formation de cette phase minérale s'effectue le plus rapidement possible. A cet effet, on réalise donc généralement la formation de la phase minérale à partir du précurseur (ii) par une brusque variation du pH du milieu, d'une valeur de pH à laquelle le précurseur minéral est soluble jusqu'à  
5 une valeur de pH à laquelle la matière minérale précipite. Le procédé de l'invention ne saurait toutefois se limiter à la mise en œuvre de ce mode particulier de réalisation.

Par "précurseur minéral" au sens de l'invention, on entend un  
10 composé minéral ou organométallique susceptible de mener, dans des conditions adéquates de pH, à la formation d'une matrice minérale telle que la silice.

La nature exacte du précurseur minéral (ii) introduit dans l'étape (1) du procédé de l'invention dépend donc naturellement de la phase minérale  
15 que l'on souhaite former pour assurer la liaison inter-particulaire au sein du matériau final. Toutefois, dans la mesure où la phase minérale liante formée suite à l'ajout du précurseur minéral de l'étape est généralement constituée au moins majoritairement de silice, le précurseur minéral mis en œuvre est avantageusement un silicate, de préférence un silicate alcalin, et  
20 avantageusement un silicate de sodium. Ce silicate peut alors être mis en œuvre avec d'autres précurseurs minéraux tels qu'un oxychlorure de titane ou un aluminat de sodium, ou encore un oxychlorure de zirconium ou un oxynitrate de zirconium, ce par quoi on obtient *in fine* des phases minérales liantes de type  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ou encore  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

25 Dans le cadre spécifique d'un précurseur silicate, on observe une polycondensation de silice lorsque le silicate est soumis à un pH compris entre 5 et 10. Néanmoins, notamment de façon à augmenter la cinétique de polycondensation de la silice, on préfère généralement que la formation de la  
30 matrice de silice à partir de silicate s'effectue à un pH compris entre 5,8 et 9,5, de préférence à un pH inférieur à 8,5, et avantageusement à un pH compris entre 6 et 8,5.

Ainsi, dans le cadre spécifique de la mise en œuvre d'un silicate à titre de précurseur, le processus de texturation peut, selon un premier mode de réalisation, s'effectuer par le mélange, réalisé en général de façon instantanée, d'une dispersion colloïdale des particules (i) et d'un milieu aqueux acide de pH compris entre 1 et 3,5 comprenant le silicate essentiellement à l'état d'acide silicique. Le milieu acide comprenant l'acide silicique mis en œuvre dans ce cadre possède avantageusement un pH compris entre 1,5 et 2,5, et il est généralement obtenu par une addition, de préférence réalisée de façon instantanée, d'une quantité adéquate d'une solution d'un acide fort, notamment d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique, dans une solution de silicate alcalin de pH initial généralement supérieur à 10 où le silicate est stable et ne mène pas à une polycondensation de silice. L'agent texturant est généralement incorporé dans le milieu acide ainsi obtenu avant le mélange avec la dispersion colloïdale, mais l'agent texturant peut également, selon une variante, être préalablement incorporé à la dispersion colloïdale qui sera ensuite mélangée au milieu acide.

Selon ce premier mode de réalisation, que l'agent texturant soit initialement présent au sein de la dispersion colloïdale ou au dans le milieu comprenant le précurseur minéral, on préfère généralement ajuster le pH de la dispersion colloïdale à un pH tel que le mélange de la dispersion et de la solution d'acide silicique conduit directement à l'obtention d'un milieu de pH compris entre 5,8 et 9,5. A cet effet, le pH de la dispersion colloïdale est entre 6 et 10,5, et de préférence entre 6 et 10, ce qui est généralement compatible avec la stabilité colloïdale des particules de phosphates, de vanadates, de phospho-vanadates, de borates, de fluorures et d'oxyfluorures mis en œuvre selon l'invention. Selon ce premier mode de réalisation, il est souvent avantageux, suite au mélange de la dispersion colloïdale et du milieu acide comprenant l'agent texturant, d'effectuer l'addition d'un sel tel que par exemple NaCl, NH<sub>4</sub>Cl ou encore NaNO<sub>3</sub>, notamment pour accélérer la cinétique de formation de la silice.

Selon un second mode de réalisation possible lorsque le procédé de l'invention est spécifiquement conduit en mettant en œuvre un précurseur

silicate, on peut également réaliser l'addition d'une dispersion colloïdale de pH généralement compris entre 6 et 10,5, dans un milieu de pH supérieur à 10 comprenant le silicate à l'état stable et l'agent texturant. En règle générale, on obtient alors un milieu de pH supérieur à 9, généralement compris entre 9,5 et 12,5, comprenant l'agent texturant, le silicate stable et les particules (i). Généralement, dans cette gamme de pH, la stabilité colloïdale des particules spécifiques mises en œuvre dans le procédé de l'invention est assurée. Selon ce second mode de réalisation, le processus de texturation est généralement amorcé par ajout d'un acide dans le milieu ainsi obtenu de façon à faire diminuer le pH jusqu'à une valeur comprise entre 6 et 9,5.

Dans le cas le plus général, quel que soit le précurseur minéral mis en œuvre et quelles que soient les particules colloïdales utilisées, le processus de texturation est avantageusement conduit à température ambiante ou à une température supérieure à la température ambiante, de préférence à une température comprise entre 15°C et 90°C, et de façon particulièrement préférée entre 20°C et 65°C. Il est des compétences de l'homme du métier d'adapter ce paramètre de température en fonction de la nature de l'agent texturant utilisé et de l'agencement spatial du matériau mésoporeux ordonné qu'il souhaite obtenir, en fonction du diagramme de phase présenté par l'agent structurant mis en œuvre.

En pratique, l'étape de formation de la phase minérale à partir du précurseur minéral comprend généralement une étape de mûrissement. La durée de cette étape est variable et dépend de la nature du précurseur minéral (ii) utilisé. En fonction du précurseur mis en œuvre, il est des compétences de l'homme du métier d'adapter cette durée, qui est typiquement de l'ordre de 1 à 20 heures. Cette étape de mûrissement est généralement conduite à une température comprise entre 15°C et 85°C, et de préférence à une température comprise entre 20°C et 60°C.

30

A l'issue de cette éventuelle étape de mûrissement, on obtient un solide mésostructuré dont les parties poreuses sont occupées par des

molécules d'agent texturant. Le matériau obtenu peut éventuellement être soumis à une étape de lavage par un solvant, notamment par de l'eau ou par un solvant organique, et/ou à une étape de séchage.

5 De façon à obtenir un matériau de mésostructure poreuse, le solide ainsi obtenu est ensuite soumis à une étape (3) d'élimination de l'agent texturant.

Cette étape (3) peut être notamment réalisée par un traitement thermique. Dans ce cas, le traitement thermique est avantageusement réalisé  
10 suivant un profil de montée en température compris entre 0,2°C par minute et 5°C par minute, et de préférence suivant un profil de montée en température compris entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, de façon à ne pas dégrader le matériau. Cette montée en température est réalisée jusqu'à une température permettant l'élimination de l'agent texturant c'est à dire généralement jusqu'à  
15 une température comprise entre 250°C et 600°C, et typiquement au moins égale à 350°C. Le matériau est alors généralement maintenu à cette température pendant une durée avantageusement comprise entre 1 et 8 heures. Cette étape de traitement thermique peut être réalisée une première fois sous atmosphère inerte, notamment sous argon ou sous azote, puis une  
20 seconde fois sous atmosphère oxydante, et notamment sous air. Dans certains cas, elle peut être réalisée directement sous atmosphère oxydante, et avantageusement sous air.

Selon une autre variante, l'élimination de l'agent texturant peut  
25 être réalisée par entraînement par un solvant. Il est à noter que l'entraînement par un solvant est facilité par le fait qu'on met en œuvre de façon préférentielle un composé amphiphile de type tensioactif non ionique, ce qui induit une interaction agent texturant-matrice suffisamment faible pour permettre ce type d'élimination.

30

Selon un mode particulier de mise en œuvre, l'étape d'élimination de l'agent texturant peut s'accompagner d'une mise en forme du matériau visant à obtenir le matériau sous la forme d'un film. Dans le cadre de ce mode

de mise en œuvre spécifique, on réalise, sur une surface plane, généralement une plaque de verre, de métal ou de polymère, un film constitué par le milieu du processus de texturation. Le dépôt de ce film s'effectue alors généralement par pulvérisation dudit milieu sur la surface, ou encore par immersion d'une plaque  
5 au sein dudit milieu. Dans le cas où une étape de mûrissement est nécessaire, la formation du film s'effectue avantageusement préalablement à cette étape de mûrissement. Après avoir conduit, si nécessaire, l'étape de mûrissement au sein du film formé, on laisse ensuite l'eau contenue dans le film s'évaporer de façon lente, ce par quoi on obtient, par consolidation progressive, un film solide  
10 mésostructuré intégrant l'agent texturant. Cette étape d'évaporation est généralement conduite à une température de 15°C à 85°C, et de préférence à une température comprise entre 20°C et 60°C. L'élimination de l'agent texturant s'effectue ensuite de préférence par calcination, et on obtient alors un film solide mésostructuré présentant généralement une épaisseur homogène sur  
15 l'ensemble du film, typiquement comprise entre 0,1 et 500 microns.

Quelle que soit le mode de réalisation de l'étape (3) du procédé, le solide obtenu à l'issue de l'étape d'élimination du solvant peut en outre être soumis à un traitement thermique ultérieur, et notamment à une calcination. Le  
20 but de ce traitement thermique supplémentaire éventuel est notamment de consolider localement les parois de la mésostructure et d'augmenter la cristallinité du matériau.

A ce propos, il est néanmoins à souligner que, si le traitement thermique d'un matériau mésostructuré est susceptible d'induire une consolidation mécanique locale, il peut également mener en contrepartie, à une  
25 diminution de l'épaisseur des parois, ce qui cause généralement une fragilisation globale de la mésostructure obtenue.

En fonction des compositions de la phase minérale liante et des particules de dimension nanométrique mises en œuvre, il est des compétences de l'homme du métier de conduire ou non le traitement thermique et d'adapter  
30 le cas échéant les températures auxquelles est soumis le matériau, de façon à ne pas nuire à sa stabilité finale.

A ce propos, il faut toutefois souligner que, de par la structure particulière des matériaux de l'invention, un traitement thermique sans fragilisation excessive est plus facile à réaliser dans le cas des matériaux mésostructurés de la présente invention que dans le cas des matériaux mésostructurés usuels décrits dans l'art antérieur.

En effet, le procédé particulier mis en œuvre dans la présente invention, ainsi que l'utilisation spécifique de particules de dimensions nanométriques dans l'élaboration des matériaux de l'invention conduit, à l'issue de l'étape d'élimination de l'agent texturant, à des matériaux mésostructurés possédant des parois d'épaisseurs beaucoup plus importantes que dans le cas des mésostructures obtenues classiquement. De fait, le procédé de la présente invention permet d'obtenir des matériaux mésostructurés extrêmement stables qui, même après traitement thermique, présentent des épaisseurs de parois typiquement comprises entre 3 et 12 nm.

Par ailleurs, il est à noter que, lors des étapes éventuelles de traitement thermique, on peut observer une réaction entre les espèces chimiques présentes dans les particules et la phase minérale liante qui les contient. Cette réaction a pour conséquence une modification de la nature chimique de la phase minérale. Ainsi, dans le cas d'un matériau comportant par exemple, avant calcination, des particules à base d'un composé d'une terre rare dans une phase minérale de type silice, le traitement thermique peut conduire dans certains cas à la formation d'un silicate de terre rare au sein de la phase minérale.

Enfin, il reste encore à préciser que, dans certains cas, il peut arriver que les particules de dimension nanométrique obtenues soient totalement recouvertes par la matrice minérale. Si on souhaite que, dans le matériau final, les particules ne soient pas totalement englobées par la matrice, le matériau obtenu peut en outre être soumis à une attaque chimique partielle de la phase minérale, notamment par des composés alcalins de type  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$  ou encore par l'acide fluorhydrique. Dans ce cas, il est des

compétences de l'homme du métier d'ajuster la concentration en ions hydroxydes ou fluorures ainsi que la durée du traitement et la température de mise en œuvre, de façon à maîtriser la dissolution de la phase minérale. Dans ces conditions, le post-traitement permet de mettre à nu au moins une partie  
5 des particules intégrées au matériau, sans pour cela fragiliser la structure du matériau final.

Les différentes caractéristiques et les avantages de la présente invention apparaîtront encore plus explicitement à la lumière des exemples  
10 illustratifs et non limitatifs exposé ci-après.

15 **Exemple 1 : Préparation d'un matériau mésoporeux ordonné intégrant des particules de phosphate de lanthane  $\text{La PO}_4$**

**- Préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{LaPO}_4$**

20 Dans 102 ml d'eau déminéralisée, on a dissous 15,7 g (0,074 mol) d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ; PROLABO - M = 210,14 g/mol).

On a incorporé à cette solution 26,8  $\text{cm}^3$  (soit 45,11 g) d'une solution de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  caractérisée par une concentration équivalente en  $\text{La}_2\text{O}_3$  de 26,98 % en masse (cette concentration équivalente en  $\text{La}_2\text{O}_3$  correspond à  
25 un rapport massique m/M où m représente la masse de  $\text{La}_2\text{O}_3$  obtenue en calcinant sous air une masse M de la solution), ce qui représente 12,17 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , soit 0,074 mole de lanthane.

On a additionné, à 20°C et sous agitation, 112,2 ml d'une solution d'ammoniaque à 2,925 moles par litre, à un débit de 2 ml par minute. La  
30 quantité d'ions hydroxyde introduite correspond à un rapport molaire hydroxyde/lanthane égal à 4,44.



On a laissé le mélange ainsi obtenu sous agitation à 20°C pendant 2 heures. Le pH de la dispersion (D1) obtenue a alors été mesuré égal à 8,63.

On a alors préparé un mélange équimolaire de tri-poly-phosphate de sodium et de phosphate de diammonium, par dissolution de 3,78 g de tripolyphosphate de sodium (à 7,82 moles/kg en phosphore) et de 3,908 g de phosphate de diammonium dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir 150 ml d'une solution (S1).

On a ensuite réalisé à température ambiante l'addition instantanée de la solution (S1) dans la dispersion (D1). Le rapport molaire P/La dans le mélange obtenu est égal à 0,8. Le pH du mélange a été mesuré égal à 8,79 après 15 minutes d'agitation.

On a ensuite élevé le pH à une valeur de 12,5 par addition de 110,69 g d'une solution de NaOH à 4 moles par litre. La dispersion obtenue à l'issue de cet ajout de soude a été fractionnée et immédiatement transférée dans des enceintes fermées (bombes de Parr), portées à 120°C pendant une nuit, dans une étuve préalablement dont la température avait préalablement été maintenue à 120°C pendant 16 heures.

A l'issue de ce traitement thermique, on a obtenu dans chaque bombe de Parr une dispersion colloïdale transparente à l'œil. On a réuni ces dispersions.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on a additionné de l'acide nitrique 2M à la dispersion issue du traitement thermique jusqu'à obtenir un pH de 9.

On a prélevé 100 cm<sup>3</sup> de la dispersion de pH ainsi modifié, et on a réalisé un lavage par ultrafiltration de cet échantillon par 4 fois son volume d'eau. Pour ce faire, on a additionné 200 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée, puis on a ultrafiltré sur une membrane de 3 kD jusqu'à obtenir 100 cm<sup>3</sup> de dispersion. On a renouvelé une fois cette opération, en additionnant à nouveau additionné 200

cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée, et en ultrafiltrant une nouvelle fois jusqu'à obtenir finalement 100 cm<sup>3</sup> de dispersion.

Par cryo-microscopie à transmission, on a observé dans la dispersion ainsi lavée des nanoparticules non agrégées à morphologie isotrope  
5 de diamètre moyen égal à environ 3 nm.

On a concentré par ultrafiltration la dispersion sur une membrane de 3kD. La dispersion obtenue a été dosée par évaporation d'une aliquote parfaitement définie, qu'on a calciné. La concentration en LaPO<sub>4</sub>, déterminée  
10 par pesée du calcinat a été mesurée égale à 0,83 mole par litre. La densité de cette dispersion a été mesurée égale à 1,20.

#### - Préparation du matériau mésoporeux

15 Une dispersion (A1) a été obtenue par addition sous agitation dans un bécher de :

- 5,5 g d'eau ;
- 0,72 g de Pluronic 123 (copolymère poly(oxyde d'éthylène)(20)-poly(oxyde de propylène)(70)- poly(oxyde  
20 d'éthylène)(20), commercialisé par la société BASF) ; et
- 7,10 ml (soit 8,53 g) de la dispersion colloïdale de LaPO<sub>4</sub> précédemment préparée, ce qui représente 5,9 millimoles de lanthane ajoutées

25 On a laissé ce mélange sous agitation et on l'a transféré dans une enceinte fermée portée à 45°C.

Une solution aqueuse (B1) d'acide silicique de pH égal à 2 a ensuite été préparée par addition de 15 ml d'une solution aqueuse de silicate  
30 de sodium à 0,4 M en Si, et caractérisée par un rapport molaire dit "SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O" (correspondant à deux fois le rapport molaire Si/Na caractérisant le silicate de

sodium) égal à 3, dans 8,55 g d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5 M.

La solution (B1) ainsi obtenue a été portée à 45°C.

On a alors additionné de manière instantanée la solution (B1)  
5 dans la dispersion (A1) à une température de 45°C et sous agitation. Le pH du mélange obtenu a été mesuré égal à 6,1.

On a laissé l'agitation se poursuivre 16 heures à 45°C. Le mélange, limpide au moment de l'addition, se trouble au cours du temps.

10

La dispersion obtenue au bout de 16 heures d'agitation a été centrifugée à 4500 tours par minute pendant 15 minutes et on a récupéré le culot de centrifugation.

15

On a ensuite séché ce culot de centrifugation à 60°C pendant 16 heures, puis on l'a laissé refroidir jusqu'à une température de 25°C. On l'a ensuite calciné sous azote en suivant une montée en température de 1°C par minute d'une température initiale de 25°C jusqu'à une valeur finale de 400°C, et on a maintenu cette température de 400°C pendant 6 heures.

20

On a ensuite laissé refroidir le solide obtenu et on a effectué une nouvelle calcination sous air avec exactement le même profil de température.

Le produit obtenu à l'issu de ces deux traitements thermiques montre en microscopie électronique à transmission une mésostructure  
25 hexagonale

Par mesure d'adsorption par BET de l'azote, le diamètre moyen des pores de la mésostructure obtenue a été déterminé égal à 6 nm.

**Exemple 2 : Préparation d'un matériau mésoporeux ordonné intégrant des particules de phosphate de lanthane  $\text{LaPO}_4$**

5   **- Préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{LaPO}_4$**

Dans 102 ml d'eau déminéralisée, on a dissous 15,7 g (0,074 mol) d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ; PROLABO - M = 210,14 g/mol).

On a incorporé à cette solution 26,8  $\text{cm}^3$  (soit 45,11 g) d'une solution de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  caractérisée par une concentration équivalente en  $\text{La}_2\text{O}_3$  de 26,98 % en masse, ce qui représente 12,17 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , soit 0,074 mole de lanthane.

On a additionné, à 20°C et sous agitation, 112,2 ml d'une solution d'ammoniaque à 2,925 moles par litre, à un débit de 2 ml par minute. La quantité d'ions hydroxyde introduite correspond à un rapport molaire hydroxyde/lanthane égal à 4,44.

On a laissé le mélange ainsi obtenu sous agitation à 20°C pendant 2 heures. Le pH de la dispersion (D2) obtenue a alors été mesuré égal à 8,63.

On a alors préparé un mélange équimolaire de tri-poly-phosphate de sodium et de phosphate de diammonium, par dissolution de 3,78 g de tripolyphosphate de sodium (à 7,82 moles/kg en phosphore) et de 3,908 g de phosphate de diammonium dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir 150 ml d'une solution (S2).

On a ensuite réalisé à température ambiante l'addition instantanée de la solution (S2) dans la dispersion (D2). Le rapport molaire P/La dans le mélange obtenu est égal à 0,8. Le pH du mélange a été mesuré égal à 8,79 après 15 minutes d'agitation.

On a ensuite élevé le pH à une valeur de 12,5 par addition de 110,69 g d'une solution de NaOH à 4 moles par litre. La dispersion obtenue à l'issu de cet ajout de soude a été fractionnée et immédiatement transférée dans

des enceintes fermées (bombes de Parr), portées à 120°C pendant une nuit, dans une étuve préalablement dont la température avait préalablement été maintenue à 120°C pendant 16 heures.

5 A l'issu de ce traitement thermique, on a obtenu dans chaque bombe de Parr une dispersion colloïdale transparente à l'œil. On a réuni ces dispersions.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on a additionné de l'acide nitrique 2M à la dispersion issue du traitement thermique  
10 jusqu'à obtenir un pH de 8,65.

On a prélevé 100 cm<sup>3</sup> de la dispersion de pH ainsi modifié, et on a réalisé un lavage par ultrafiltration de cet échantillon par 4 fois son volume d'eau. Pour ce faire, on a additionné 200 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée, puis on a  
15 ultrafiltré sur une membrane de 3 kD jusqu'à obtenir 100 cm<sup>3</sup> de dispersion. On a renouvelé une fois cette opération, en additionnant à nouveau additionné 200 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée, et en ultrafiltrant une nouvelle fois jusqu'à obtenir finalement 100 cm<sup>3</sup> de dispersion.

Par cryo-microscopie à transmission, on a observé dans la  
20 dispersion ainsi lavée des nanoparticules non agrégées à morphologie isotrope de diamètre moyen égal à environ 3 nm.

On a concentré par ultrafiltration la dispersion sur une membrane de 3kD. La dispersion obtenue a été dosée par évaporation d'une aliquote  
25 parfaitement définie, qu'on a calciné. La concentration en LaPO<sub>4</sub>, déterminée par pesée du calcinat, a été mesurée égale à 0,83 mole par litre.

### 30 - Préparation du matériau mésoporeux

Une dispersion (A2) a été préparé par addition, sous agitation dans un bécher, de :

- 7,10 ml (soit 8,53 g) de la dispersion colloïdale de  $\text{LaPO}_4$  précédemment préparée, ce qui représente 5,9 millimoles de lanthane ; et
- 5        - 0,5 g d'une solution aqueuse de soude à 0,56 mole par litre.

On a laissé cette dispersion sous agitation et on l'a transféré dans une enceinte fermée portée à 35°C.

Par ailleurs, une solution (B2) a été obtenue par addition dans un  
10    bécher de :

- 1 g de Brij 56 (poly(oxyde d'éthylène greffé commercialisé par Fluka)
- 5,5 g d'eau ;
- 8,55 d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5 M.

15        On a mis ce mélange sous agitation et on l'a transféré dans une enceinte fermée portée à 35°C.

On a ensuite additionné à la solution (B2) 15 ml d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 0,4 M en Si, caractérisée par un rapport  
20    molaire dit " $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ " (correspondant à deux fois le rapport molaire Si/Na caractérisant le silicate de sodium) égal à 3, de façon à obtenir un mélange (B2') de pH égal à 2 et transparent à l'œil .

On a alors additionné de manière instantanée la dispersion (A2)  
25    préalablement préparée dans la solution (B2'). Le pH du mélange obtenu a été mesuré égal à 7,1.

On a laissé l'agitation se poursuivre 16 heures à 35°C.

La dispersion obtenue au bout de 16 heures d'agitation a été centrifugée à 4500 tours par minute pendant 15 minutes et on a récupéré le culot de centrifugation.

5                    On a ensuite séché ce culot de centrifugation à 60°C pendant 16 heures, puis on l'a laissé refroidir jusqu'à une température de 25°C. On l'a ensuite calciné sous azote en suivant une montée en température de 1°C par minute d'une température initiale de 25°C jusqu'à une valeur finale de 400°C, et on a maintenu cette température de 400°C pendant 6 heures.

10

On a ensuite laissé refroidir le solide obtenu et on a effectué une nouvelle calcination sous air avec exactement le même profil de température.

15                    Le produit obtenu à l'issue de ces deux traitements thermiques montre en microscopie électronique à transmission une mésostructure hexagonale

Par mesure d'adsorption par BET de l'azote, le diamètre moyen des pores de la mésostructure obtenue a été déterminé égal à 2 nm.

20                    Par diffusion de rayons X à petits angles, la période spatiale de répétition du matériau a quant à elle été déterminée égale à environ 5 nm, ce qui suggère une épaisseur globale moyenne des parois de l'ordre de 3 nm.

**REVENDICATIONS**

1. Matériau mésostructuré, thermiquement stable, dont les parois de la mésostructure comprennent :

(a) une matrice minérale ; et

5 (b) des particules de dimensions nanométriques à base d'au moins un composé métallique, ledit composé étant un phosphate, un vanadate, un phospho-vanadate, un borate, un fluorure, ou un oxyfluorure,

lesdites particules (b) étant dispersées au sein de la matrice minérale (a).

10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente au moins une structure organisée choisie parmi :

- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou

15 - les mésostructures de type vésiculaires, lamellaires ou vermiculaires.

3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'épaisseur globale des parois de la mésostructure est comprise entre 3 nm et 20 nm.

20 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un matériau mésoporeux ordonné dans lequel le diamètre moyen des pores est compris entre 2 nm et 30 nm

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique comprise entre 600 et  
25 2000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.



6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice minérale (a) est constituée majoritairement de silice.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les particules (b) sont des particules de morphologie sphérique ou légèrement anisotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 25 nm, la répartition granulométrique desdites particules étant monodisperse.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les particules (b) présentent un taux de cristallinité, mesuré par diffraction X, allant de 30 à 100% en volume.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules (b) sont des particules à base d'un phosphate de terre rare, d'un vanadate de terre rare, d'un phospho-vanadate de terre rare, d'un borate de terre rare, d'un fluorure de terre rare, d'un oxyfluorure de terre rare ou d'un mélange de ces composés.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules (b) sont des particules à base d'un phosphate d'une terre rare ; d'un phosphate mixte de terres rares ; d'un vanadate mixte de terres rares ; ou encore d'un borate mixte de terres rares.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules (b) sont des particules à base de phosphate de terre rare ou de fluorure de terre rare.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules (b) sont des particules à base de phosphate de calcium, de fluorure de calcium, de fluorure d'aluminium, ou d'oxyfluorure de titane.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'une partie au moins des particules de dimension nanométrique dispersées au sein de la phase minérale liante est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne du matériau.

5 14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport volumique particules (b)/phase minérale (a) est compris entre 5 % et 95 %.

15 15. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(1) mettre en présence, dans un milieu comprenant un agent texturant :

15 (i) des particules de dimensions nanométriques à base d'au moins un composé métallique, ledit composé étant un phosphate, un vanadate, un phospho-vanadate, un borate ou un fluorure ; et

(ii) un précurseur minéral, susceptible de mener dans ledit milieu, à la formation d'une phase minérale insoluble, dans des conditions adéquates de pH ;

20 (2) laisser se réaliser, ou, si nécessaire, provoquer par un ajustement du pH, la formation de ladite phase minérale à partir dudit précurseur (ii), ce par quoi on obtient une mésosstructure dont les parois sont formées par ladite phase minérale emprisonnent au moins une partie des particules de dimensions nanométriques initialement introduites ; et

25 (3) éliminer l'agent texturant.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le milieu mis en œuvre est un milieu aqueux.

17. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent texturant mis en œuvre est un agent amphiphile non ionique de type copolymère séquencé, choisi parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les  
5 poly(oxyde d'éthylène) greffés, ou un mélange de tels agents amphiphiles.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la quantité d'agents amphiphiles mise en œuvre est telle que, dans le milieu où s'effectue le processus de texturation, le rapport de la concentration molaire en motifs ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) présents dans les agents tensioactifs sur la somme des  
10 concentrations molaires en cations métalliques présents dans les particules (i) et en précurseur minéral (ii) est compris entre 0,05 et 2,5.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que les particules (i) sont introduites sous forme d'une dispersion colloïdale au sein de laquelle les particules possèdent, pour au  
15 moins 50% de leur population, un diamètre moyen compris entre 1 nm et 25 nm.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que les particules colloïdales (i) introduites lors de l'étape (1) sont des particules à base d'un phosphate de terre rare, d'un vanadate de  
20 terre rare, d'un phospho-vanadate de terre rare, d'un borate de terre rare, d'un fluorure de terre rare et/ou d'un oxyfluorure de terre rare.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que les valeurs de pH des différents milieux dans lesquels les particules sont mises en œuvre sont supérieures à 5.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que le précurseur minéral (ii) est un silicate alcalin, de  
25 préférence le silicate de sodium.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que le processus de texturation est conduit à une température comprise entre 15°C et 90°C.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 23, caractérisé en ce que l'étape de formation de la phase minérale à partir du précurseur minéral comprend une étape de mûrissement conduite à une température comprise entre 15°C et 85°C.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que l'étape (3) d'élimination de l'agent texturant est réalisée par un traitement thermique ou par entraînement par un solvant.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que le solide obtenu à l'issue de l'étape (3) d'élimination du solvant est soumis à un traitement thermique ultérieur, notamment à une calcination.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 26, caractérisé en ce que, postérieurement à l'élimination de l'agent texturant, on réalise une attaque chimique partielle de la phase minérale.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 26, caractérisé en ce que, suite à la formation de la mésostructure et préalablement à l'étape (3), on dépose sur une surface plane un film constitué par le milieu issu du processus de texturation, et en ce qu'on laisse l'eau contenue dans ce film s'évaporer, ce par quoi on obtient un film solide mésostructuré intégrant l'agent texturant.

29. Film solide mésostructuré susceptible d'être obtenu par le procédé de la revendication 28.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 02/00188

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B37/00 C01B33/38 B01J35/00 C03C17/00 C09K11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YAO Y-F ET AL: "ENCAPSULATION OF EU(TTA)3 INTO MCM-41 MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE BY SOL-GEL METHOD"</p> <p>JOURNAL OF RARE EARTHS, INTERNATIONAL ACADEMIC PUBLISHERS, BEIJING,, CN, vol. 18, no. 3, September 2000 (2000-09), pages 186-189, XP001031537</p> <p>ISSN: 1002-0721</p> <p>the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,2,15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2002

Date of mailing of the international search report

06/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 02/00188

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHOU H ET AL: "SYNTHESIS AND STRUCTURE OF INDIUM OXIDE NANOPARTICLES DISPERSED WITHIN PORES OF MESOPOROUS SILICA" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 34, no. 6, 1999, pages 845-849, XP000921101 ISSN: 0025-5408 the whole document ----	1
A	KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383 ISSN: 0272-9172 the whole document ----	1
A	JUNG J S ET AL: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NI NANOPARTICLES IN AN MCM MESOPOROUS MATERIAL" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 34, no. 9, July 1999 (1999-07), pages 1353-1360, XP000921196 ISSN: 0025-5408 the whole document ----	1
A	CAI W ET AL: "LUMINESCENCE OF AGGREGATED AND DISPERSED NANOSIZED CERIUM DOPED SILICA PARTICLES" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 18, no. 22, 15 November 1999 (1999-11-15), pages 1849-1851, XP000869127 ISSN: 0261-8028 -----	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 02/00188

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B37/00 C01B33/38 B01J35/00 C03C17/00 C09K11/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>YAO Y-F ET AL: "ENCAPSULATION OF EU(TTA)3 INTO MCM-41 MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE BY SOL-GEL METHOD"</p> <p>JOURNAL OF RARE EARTHS, INTERNATIONAL ACADEMIC PUBLISHERS, BEIJING,, CN, vol. 18, no. 3, septembre 2000 (2000-09), pages 186-189, XP001031537</p> <p>ISSN: 1002-0721</p> <p>le document en entier</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1, 2, 15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ZHOU H ET AL: "SYNTHESIS AND STRUCTURE OF INDIUM OXIDE NANOPARTICLES DISPERSED WITHIN PORES OF MESOPOROUS SILICA" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 34, no. 6, 1999, pages 845-849, XP000921101 ISSN: 0025-5408 le document en entier ----	1
A	KOEHN R ET AL: "IRON(III) OXIDE WITHIN MESOPOROUS MCM-48 SILICA PHASES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 547, 1999, pages 81-86, XP000921383 ISSN: 0272-9172 le document en entier ----	1
A	JUNG J S ET AL: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NI NANOPARTICLES IN AN MCM MESOPOROUS MATERIAL" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 34, no. 9, juillet 1999 (1999-07), pages 1353-1360, XP000921196 ISSN: 0025-5408 le document en entier ----	1
A	CAI W ET AL: "LUMINESCENCE OF AGGREGATED AND DISPERSED NANOSIZED CERIUM DOPED SILICA PARTICLES" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 18, no. 22, 15 novembre 1999 (1999-11-15), pages 1849-1851, XP000869127 ISSN: 0261-8028 -----	